

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3339756 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 33 39 756.2
㉑ Anmeldetag: 3. 11. 83
㉒ Offenlegungstag: 15. 5. 85

⑤ Int. Cl. 3:
C01 B 31/08

B 01 J 21/18
B 01 J 20/20
B 01 J 20/28
A 62 D 5/00
C 25 B 11/12

DE 3339756 A1

㉔ Anmelder:
Sigri Elektrographit GmbH, 8901 Meitingen, DE

㉕ Erfinder:
Sturm, Ferdinand v., Prof. Dipl.-Chem. Dr., 8901
Biberbach, DE



⑤4 **Aktivkohle**

Faserförmige Aktivkohle, besonders für Schutzkleidung, bestehend aus einem temperaturbeständigen Faserkern, wie Glas- oder Keramikfasern, und einem durch Carbonisierung und Aktivierung einer kohlenstoffhaltigen Beschichtung hergestellten Überzug aus aktiviertem Kohlenstoff.

Patentansprüche:

1. Faserförmige Aktivkohle, g e k e n n z e i c h n e t
5 durch einen flexiblen Kern und eine den Kern umschlies-
sende aktivierte Kohlenstoffschicht.
2. Faserförmige Aktivkohle nach Anspruch 1, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß der flexible Kern
10 aus einer temperaturbeständigen, gegen Aktivierungs-
stoffe beständigen Faser besteht.
3. Faserförmige Aktivkohle nach Anspruch 1 und 2, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß der flexible Kern
15 aus einer Faser aus der Gruppe Glasfasern, Keramikfa-
sern besteht.
4. Faserförmige Aktivkohle nach Anspruch 1 bis 3, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß die spezifische
20 Oberfläche der aktivierten Kohlenstoffschicht 300 bis
3000 m²/g beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung einer faserförmigen Aktiv-
kohle nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h -
25 n e t , daß eine temperaturbeständige Faser mit einer
einen carbonisierbaren Stoff enthaltenden Schmelze oder
Lösung beschichtet, zur Carbonisierung der Schicht in
einer inerten Atmosphäre und zur Aktivierung der Schicht
in einer aktivierende Gase enthaltenden Atmosphäre er-
30 hitzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß ein aus temperaturbeständigen
Fasern bestehendes Flächengebilde mit einer carboni-
sierbare Stoffe enthaltenden Schmelze oder Lösung be-
5 schichtet, zur Carbonisierung der Schicht in einer
inerten Atmosphäre und zur Aktivierung der Schicht
in einer aktivierende Gase enthaltenden Atmosphäre
erhitzt wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß die Oberfläche der Faser vor der
Beschichtung aufgeraut wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch g e k e n n -
15 z e i c h n e t , daß in der fluiden Beschichtungs-
masse ein Dehydrierungsmittel gelöst wird.
9. Verfahren nach Anspruch 5 bis 8, dadurch g e k e n n -
20 z e i c h n e t , daß in der fluiden Beschichtungsmasse
Katalysatoren gelöst werden.
10. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9, dadurch g e k e n n -
25 z e i c h n e t , daß die beschichtete Faser in einer
aktivierende Gase enthaltenden Atmosphäre carbonisiert
wird.

SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH

Meitingen, den 2. NOV. 1961

Aktivkohle

Die Erfindung betrifft eine faserförmige Aktivkohle und
5 ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Pulver- und granulatförmige durch Carbonisieren und
Aktivieren körniger und stückiger kohlenstoffhaltiger
Materialien, wie Kohle, Holz und dgl., hergestellte
10 Aktivkohle wird in der Regel in Form von Schüttungen oder
Packungen verwendet, deren Dichte sich durch die Wirkung
von Beschleunigungskräften ändern kann. Besonders in
bewegten Filterschichten wird die Packung örtlich ver-
dichtet, wodurch die Adsorptionskapazität sinkt und
15 Durchbruchskanäle für das Adsorptiv entstehen können. Im
wesentlichen aus aktivierten Kohlenstoffasern oder Aktiv-
kohlefasern bestehende Schichten weisen derartige Mängel
nicht auf. Zur Herstellung von Aktivkohlefasern werden
kohlenstoffhaltige Fasern, z.B. regenerierte Cellulose,
20 Wolle, Phenolharzfasern, Polyacrylnitrilfasern oder Pech-
fasern, gegebenenfalls nach einer die thermische Stabili-
tät der Faser fördernden Vorbehandlung durch Erhitzen
in einer inerten Atmosphäre carbonisiert und dann einer
der für körnige oder granulatförmige Aktivkohle üblichen
25 Aktivierungsbehandlung unterworfen (DE-OS 2 345 297). Es
ist ebenfalls bekannt, die thermisch stabilisierten Fasern
in Gegenwart eines Aktivierungsgases zu carbonisieren und
den Aktivierungsprozeß durch den Zusatz dehydrierender
Stoffe, wie Zinkchlorid, Phosphorsäure oder Kaliumsulfid,

PA 83/14 Dr.We/Ma

- 4 -

BAD ORIGINAL

zu beschleunigen (DE-PS 27 15 486). Die Aktivierung ist nicht auf Filamente oder Garne aus Kohlenstoff beschränkt, sondern schließt alle textilen Flächengebilde ein, wie Bänder, Gewebe, Filze oder Vliese.

5

Aus Aktivkohlefasern, etwa in der Form von Gewebe- oder Filzschichten, bestehende Filter haben bei gleicher Absorptionskapazität einen kleineren Strömungswiderstand als Filter aus granulierter Aktivkohle (GB-PS 1 301 101).

10

Die Faserschichten sind zudem flexibel und eignen sich entsprechend sehr gut für Körperschutzkleidung in Verbindung mit den üblichen Textilgeweben oder Schutzfolien.

15

Weniger befriedigend ist die vergleichsweise geringe Festigkeit der Aktivkohlefasern, vor allem eine Folge des Masseverlusts durch die Aktivierung, der naturgemäß mit der Größe der erzeugten Oberfläche, d.h., mit steigender Wirksamkeit der Faser wächst. Die Kohlenstofffasern büßen bei der Aktivierung auch einen Teil ihrer ursprünglichen

20

Flexibilität ein und sind dann wegen der kleinen Biege- und Knickfestigkeit, der Beanspruchung in Schutzkleidungen in der Regel nicht gewachsen. Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität der Faser ist vorgeschlagen worden,

25

Schichten aus Aktivkohlefasern mit Schichten aus einer Fasersorte zu vernadeln, die unter den Verwendungsbedingungen wesentlich fester als die Aktivkohlefaser ist (US-PS 4 181 513). Für niedrigere Verwendungstemperaturen eignen sich besonders Synthetikfasern, z.B. Fasern aus Polypropylen oder Polyester, für höhere Temperaturen Glasfasern, keramische Fasern oder auch Metallfasern. Nach

30

einem anderen bekanntgewordenen Verfahren werden aus Aktivkohlefasern bestehenden Flächengebilden Verstärkungsfasern der genannten Gattungen direkt beigemischt und auf diese Weise aus alternierenden Schichten aufgebaute Strukturen vermieden oder man stellt zunächst Aktivkohlefasern und Verstärkungsfasern enthaltende Mischgarne her, die dann durch Weben, Nadeln oder dgl. zu Flächengebilden

35

verarbeitet werden (DE-OS 30 37 582). Die Herstellung von Mischgarnen gelingt wegen der großen Sprödigkeit der Aktivkohlefaser nur mit erheblichem technischen Aufwand und obgleich durch die Verwendung von hochfesten Fasern als Zusatz, wie Polyimid, Glas oder Graphit, die Festigkeit des Flächengebildes für fast jeden Zweck den Anforderungen angepaßt werden kann, ändert sich die unzureichende Flexibilität der Aktivkohlefaser selbst nicht und der Verlust besonders bei Biegebeanspruchungen ist vergleichsweise groß.

Der Erfindung liegt entsprechend die Aufgabe zugrunde eine Aktivkohlefaser mit größerer Festigkeit zu schaffen, die gegen Knick- und Biegebeanspruchungen weitgehend beständig ist und in Form eines textilen Flächengebildes sich besonders für die Herstellung von Schutzkleidung eignet.

Die Aufgabe wird gelöst mit einer Faser, die aus einem flexiblen Kern und einer den Kern umschließenden aktivierten Kohlenstoffschicht besteht.

Mit Aktivkohle beschichtete Körper und Verfahren zu ihrer Herstellung sind durch die DE-PS 620 455 bekannt. Der Kern oder Träger der Aktivkohle ist dabei eine starre Kohlenstoffelektrode für elektrische Elemente, wohingegen die Erfindung ein flexibles textiles Gebilde betrifft. Es ist ebenfalls bekannt, Kohlenstoffasern mit Überzügen aus Kohlenstoff zu versehen, z.B. durch Abscheidung des Kohlenstoffs aus der Gasphase oder durch Beschichten der Fasern mit einer harzhaltigen Dispersion oder Lösung und Zersetzung des Harzes durch Pyrolyse (DE-OS 26 42 778). Diese Schichten sollen die Kohlenstofffaser gegen Oxidation schützen. Die Kohlenstoffschichten sind entsprechend dicht und impermeabel und eignen sich offensichtlich nicht zur Herstellung der erfindungsgemäßen Aktivkohlefaser.

Der flexible Kern der faserförmigen Aktivkohle besteht aus Fasern, die bei den zur Carbonisierung und Aktivierung der Beschichtung nötigen Temperaturen stabil sind, in diesem Temperaturbereich nicht mit Kohlenstoff reagieren und von Aktivierungsmitteln nicht angegriffen werden. Beispiele sind Glasfasern, Keramikfasern einschließlich Siliciumcarbidfasern, Borfasern, Metallfasern und eingeschränkt auch Graphitfasern, die gegen die Aktivierungsmittel zwar nicht vollständig inert sind, ihre Reaktivität ist aber erheblich kleiner als die der Kohlenstoffschicht, so daß nachteilige Schäden im Kontakt mit dem Aktivierungsmittel beschränkt bleiben und die mechanischen Eigenschaften nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Bevorzugt werden wegen der Überlegenen Stabilität Glas- und Keramikfasern. Zur Herstellung der den flexiblen Kern umschließenden aktivierten Kohlenstoffschicht werden die Fasern in die Schmelze einer carbonisierbaren Substanz oder in eine diese Substanz enthaltende Lösung oder Dispersion getaucht oder die Substanz wird durch andere an sich bekannte Verfahren, wie Spritzen, Pinseln und dgl. auf die Faseroberfläche aufgebracht. Geeignete Substanzen sind beispielsweise Teerpeche, Duroplaste wie Phenolformaldehydharze oder Furanharze, Thermoplaste wie Polyvinylchlorid oder Polyacrylnitril, Kohlehydrate wie Cellulose oder Zucker. Im Einzelnen wird man Substanzen wählen, deren Gewichtsverlust bei der Carbonisierungsbehandlung gering ist und die mit kleinem Aufwand aktiviert werden können. Wegen der einfachen und schnellen Aktivierbarkeit sind Kohlehydrate besonders günstig. Wässrige Lösungen oder Dispersionen dieser Stoffe werden durch Zusätze von Verdickungsmitteln, wie Alginat, auf eine für die Beschichtung der Faser günstige Viskosität eingestellt. Nach einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens wird in der Schmelze, Lösung oder Dispersion der zur Beschichtung verwendeten Substanz ein dehydratisierender Stoff aus der Gruppe Zinkchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Phosphorsäure, Schwefel-

säure gelöst, der den Aktivierungsprozeß in an sich bekannter Weise beschleunigt. Zur Verbesserung der Haftung des Überzugs ist die Oberfläche der Kernfaser aufzurauben, beispielsweise durch Ätzen, oder mit einer Schlichte zu
5 versehen.

Die zum Beschichten der Fasern verwendeten Substanzen, schmelzen beim Erwärmen oder bilden durch dreidimensionale Vernetzung ein unschmelzbares Produkt. Die Substanzen der
10 ersten Gruppe, zu denen Thermoplasten gehören, werden zweckmäßig vor der Erhitzung auf die Carbonisierungstemperatur einer thermischen Behandlung in Gegenwart eines Cyclisierungsmittels unterworfen. Die beschichteten Fasern werden zu diesem Zweck beispielsweise in Luft oder einem
15 anderen Oxidationsmittel auf etwa 200 bis 300 °C erhitzt. Nach der Behandlung ist die Schicht unschmelzbar und kann ohne Verluste durch Abtropfen carbonisiert werden.

Zur Carbonisierung der Beschichtung werden die Fasern in
20 einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre erhitzt, wobei die Aufheizgeschwindigkeit etwa 100 bis 1000 K/h und die Maximaltemperatur etwa 800 bis 1100 °C betragen. Das kohlenstoffhaltige Beschichtungsmaterial pyrolysiert unter diesen Bedingungen unter Bildung flüchtiger Produkte und
25 einer Kohlenstoffschicht, die mit dem Faserkern fest verbunden ist. Zur Aktivierung des Kohlenstoffs erhitzt man die mit einem Kohlenstoffüberzug versehene Faser anschließend in Gegenwart von Sauerstoff, Ammoniak, Wasserdampf oder Kohlendioxid oder Gemischen dieser Gase, z.B. in
30 Wasserdampf und Kohlendioxid enthaltenden Rauchgasen. Die Behandlungstemperatur wird durch die Reaktivität der Aktivierungsgase bestimmt, sie beträgt wenigstens 750 °C. In bekannter Weise kann man dabei die Aktivierung durch
35 wässrige Lösungen von Zinkchlorid, Phosphorsäure oder Schwefelsäure beschleunigen, die man auf die Faseroberfläche aufträgt. Die Größe der spezifischen Oberfläche

und die Porengrößenverteilung in der sich bildenden aktivierten Kohlenstoffschicht kann wie üblich durch die Wahl der Aktivierungsmittel und der Aktivierungsbedingungen in weiten Grenzen der Anwendung der faserförmigen Aktivkohle
5 angepaßt werden. Die spezifische Oberfläche beträgt bevorzugt 300 bis 3000 m²/g. Carbonisierung und Aktivierung der Faserbeschichtung werden zweckmäßig zu einem einzigen Verfahrensschritt zusammengefaßt. Man erhitzt dabei Fasern mit einem nichtschmelzenden Überzug in Gegenwart eines
10 Aktivierungsmittels auf die Carbonisierungstemperatur.

Zur Erzielung besonderer Absorptionseffekte ist es schließlich in bekannter Weise möglich, in die aktivierte Kohlenstoffschicht Katalysatoren wie Platinmetalle oder Verbindungen der Platinmetalle einzulagern (DE-OS 23 45 297).
15 Die Katalysatoren oder thermisch zersetzbaren Verbindungen werden zu diesem Zweck vorteilhaft in der kohlenstoffhaltigen Beschichtungssubstanz gelöst und mit dieser auf die Faseroberfläche aufgebracht. Bei einem anderen Verfahren
20 imprägniert man die aktivierte Kohlenstoffschicht mit dem Katalysator.

Verwendet werden die aktivierten Kohlenstofffasern vorzugsweise in Form textiler Flächengebilde, wie Geweben, Bänder,
25 Filzen, Vliesen oder dgl. Nach einer Ausführungsform der Erfindung werden die in Form von textilen Flächengebilden vorliegenden Kernfasern mit dem kohlenstoffhaltigen Material beschichtet, nach einer anderen Ausführungsform beschichtet man Monofilamente, Garne oder Kurzschnittfasern
30 aus dem Kernmaterial und verarbeitet die Faserformen nach der thermischen Stabilisierung des Überzugs zu textilen Flächengebilden.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen faserförmigen Aktivkohle ist die ausgezeichnete Beständigkeit gegen
35 Biege- und Knickbeanspruchungen. Von besonderer Bedeutung sind diese Eigenschaften für Körperschutzkleidungen, die
PA 83/14 Dr.We/Ma

durch Bewegungen ihrer Träger vor allem Beanspruchungen dieser Art ausgesetzt sind. Die Verwendung der faserförmigen Aktivkohle ist natürlich nicht auf Körperschutzkleidungen beschränkt, andere vorteilhafte Verwendungenarten sind beispielsweise Filter und Elektroden für elektrochemische Zellen.